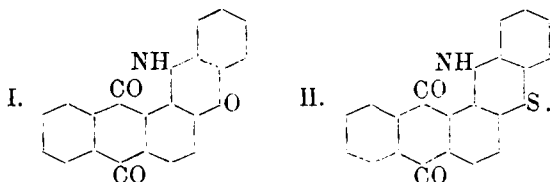


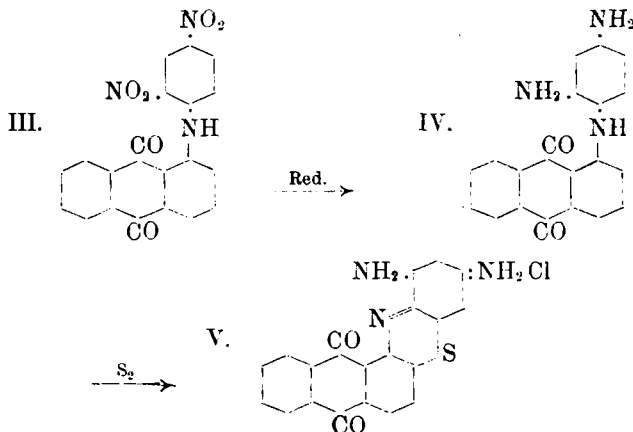
268. Ed. Laubé und J. Libkind: Versuche zur Darstellung von Thiazin-Farbstoffen der Anthrachinon-Reihe. V.

(Eingegangen am 25. Mai 1910.)

In verschiedenen Patentschriften¹⁾ wurde die Darstellung von Oxazinen der Anthrachinon-Reihe (Formel I) beschrieben, hingegen war bis jetzt nichts bekannt über die in verschiedener Richtung viel interessanteren Thiazinderivate (Formel II):



Als Ausgangsmaterial diente uns die aus Halogenbenzol und 1- resp. 2-Amido-anthrachinon²⁾ dargestellten reinen Anilido-anthrachinonderivate. Nach verschiedenen Vorversuchen mit dem 1- resp. 2-Anilidoanthrachinon entschlossen wir uns, die Arbeit mit dem 2'.4'-Diamido-1- resp. 2-Anilido-anthrachinon auszuführen, da diese scheinbar leichter reagierten:



Wie es sich nun im Verlaufe der Untersuchungen herausstellte, reagiert die 1-Verbindung verhältnismäßig leicht; die 2-Verbindung liefert verschiedene Produkte und nur ganz wenig eines schwefelhaltigen Körpers, was mit den bisherigen Erfahrungen über Substi-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 141575 und Nr. 153517.

²⁾ Diese Berichte **40**, 3562 [1907]; **41**, 3874 [1908].

tutionen in der Anthrachinonreihe übereinstimmt. Ferner möchte ich hier noch bemerken, daß bei der Kondensation mit Schwefel der Analyse nach eine Amidogruppe abgespalten wurde, und daß die basischen Eigenschaften dieser Thiazinderivate stark zurückgedrängt sind, was vielleicht durch die Größe des Moleküls zu erklären ist, oder aber durch eine andere Bindung des Schwefelatoms. Aus diesem Grunde ist es vielleicht fraglich, ob diese Verbindungen wahre Thiazinfarbstoffe sind, obwohl die gefundenen Analysenzahlen darauf schließen lassen.

2'.4'-Dinitro-1-anilido-anthrachinon¹⁾ (Formel III).

20 g 1-Amidoanthrachinon und 15 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol wurden mit Kupferacetat oder Kupferpulver in Nitrobenzollösung ca. 4—6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß und bläst hierauf das Nitrobenzol mit Dampf ab. Den Rückstand haben wir einige Male mit heißem Alkohol ausgezogen, um den Rest des Nitrobenzols und des Chlor-dinitrobenzols zu entfernen, und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne, braune, seidenglänzende Nadelchen. Schmp. 341° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, besser in Eisessig und Pyridin, sehr leicht in heißem Anilin, Nitrobenzol, Dimethylamin. In konzentrierter Schwefelsäure grün, beim Erwärmen braun.

0.1418 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1994 g Sbst.: 0.4514 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₂₀H₁₁O₆N₃. Ber. C 61.70, H 2.83.
Gef. • 61.55, 61.74, » 3.08, 3.02.

2'.4'-Dinitro-2-anilido-anthrachinon.

Analog dem Vorhergehenden wurden 20 g 2-Amidoanthrachinon, 15 g 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol, 2 g Kaliumcarbonat und 2 g Kupferacetat in 150 g Nitrobenzol 4—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde filtriert und mit heißem Nitrobenzol nachgewaschen. Aus dem kalten Nitrobenzol krystallisiert das Produkt in feinen Nadelchen und beim raschen Abkühlen in Flocken aus. Diese werden abfiltriert, mit kaltem Nitrobenzol nachgewaschen und zur Entfernung des letzteren mit heißem Alkohol ausgezogen und dann getrocknet. Leicht löslich in heißem Pyridin; krystallisiert beim Erkalten ebenfalls in schönen, gelben, seidenglänzenden Nadelchen aus. Schmp. 275° (korr.).

¹⁾ Vergl. Frz. P. Nr. 362140. Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. Nr. 175069.

0.1807 g Sbst.: 0.4079 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₂₀H₁₁O₆N₃. Ber. C 61.70, H 2.83.

Gef. » 61.56, » 3.25.

Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, schwer in kaltem. In konzentrierter Schwefelsäure rotviolett, in der Durchsicht blau.

2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon (Formel IV).

15 g Dinitro-anilido-anthrachinon wurden mit 70 g Natriumsulfid und 400 g Wasser 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, die Krystalle mit heißem Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Ziemlich löslich mit rotvioletter Farbe. Krystallisiert in kleinen, undeutlichen Krystallen von rotvioletter Farbe, mit rotvioletter, metallischem Strich auf glasiertem Porzellan. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin, schwer in Chloroform und Xylol. Schmelzpunkt über 350°. Färbt Baumwolle in der Kùpe violett ähnlich den Färbungen des Dianthrachinonyl-*p*-phenylendiamins.

0.1675 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₂N₃. Ber. C 72.95, H 4.56.

Gef. » 72.54, » 5.15.

2'.4'-Diamido-2-anilido-anthrachinon.

15 g Dinitroprodukt wurden auf gleiche Weise reduziert. Die Natriumsulfidlösung ist nach dem Abfiltrieren grasgrün und scheidet beim Kochen an der Luft kleine Mengen eines Farbstoffes ab. Das Reduktionsprodukt wurde mit heißem Wasser gewaschen, bis dies farblos ablief. Braunes Pulver. Löslich in Eisessig mit gelbbrauner Farbe und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in schwarzen Nadeln mit braunrotem Strich auf Porzellan. Die Krystalle halten gerne einen Teil des Eisessigs zurück und schmelzen dann beim Trocknen im Trockenschrank bei 110°. In konzentrierter Schwefelsäure blauviolett löslich, beim Erwärmen im Wasserbade grasgrün. Sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol, Toluol mit gelber Farbe, sehr leicht dagegen in Pyridin, Nitrobenzol, Anilin mit gelbroter Farbe. Kocht man die Krystalle aus Eisessig mit Alkohol, so sintern sie nicht mehr im Trockenschrank. Löst sich zum Teil in heißer, konzentrierter Salzsäure und fällt beim Erkalten in rotbraunen Flocken aus. Ausbeute ca. 12 g. Schmp. 255°.

0.1895 g Sbst.: 0.5015 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₂N₃. Ber. C 72.95, H 4.56.

Gef. » 72.18, » 4.53.

1-Anthrathiazin, Schwefelfarbstoff aus 2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon.

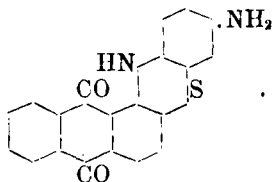
10g 2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon, 20 g Schwefelblumen und 50—60 g Natriumsulfid wurden ca. 6 Stunden auf 150—200° in einem offenen Kolben im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser aufgekocht, filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Zur Entfernung des noch zurückgebliebenen Schwefels wurde mit Schwefelammonium mehrmals ausgekocht und hierauf durch Kochen mit Alkohol von einer kleinen Menge eines darin löslichen Farbstoffes befreit. Durch warmes Pyridin wurde das noch eventuell vorhandene Ausgangsmaterial, das darin sehr leicht löslich ist, entfernt. Es kann ohne weiteres zu einer neuen Operation verwendet werden. Das Produkt wurde zuletzt durch Reduzieren mit Hydrosulfit und Alkali und Wiederausfällen gereinigt. Färbt Baumwolle in sehr echten grünen Tönen an. Je nach den Bedingungen, unter denen die Erhitzung vorgenommen wurde, verbleibt eine kleinere oder größere Menge eines Farbstoffes in der Natriumsulfidlösung gelöst und fällt beim Kochen derselben an der Luft aus.

Es ist sehr schwer, die letzten Mengen Schwefel zu entfernen und ein analysenreines Produkt darzustellen.

0.2045 g Sbst.: 0.1495 g BaSO₄. — 0.1305 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 722 mm).

C₂₀H₁₂O₂N₂S. Ber. S 9.30, N 8.14.
Gef. » 10.04, » 7.8.

Das 2'.4'-Diamido-1-anilido-anthrachinon dürfte der Analyse nach unter Abspaltung einer Amidogruppe und unter Anlagerung eines Schwefelatoms in einen schwefelhaltigen Anthrachinonfarbstoff übergegangen sein vom folgenden Typus:



Schwefelhaltiger Farbstoff aus dem 2'.4'-Diamido-2-anilido-anthrachinon.

Auf gleiche Weise wie der vorhergehende dargestellt. Das Schwefelatom tritt hier weit schwieriger ein, und die Ausbeuten sind viel geringer. Ein großer Teil des Farbstoffes bleibt in der Natriumsulfidlösung gelöst, die Bindung des Schwefels findet demnach hier in einer an-

deren Richtung statt. Die Lösung des Farbstoffes in Natriumsulfid färbt Baumwolle direkt in echten, schön braunen Tönen an.

Die Versuche mußten hier unterbrochen werden wegen des Eintritts des einen von uns in die Technik.

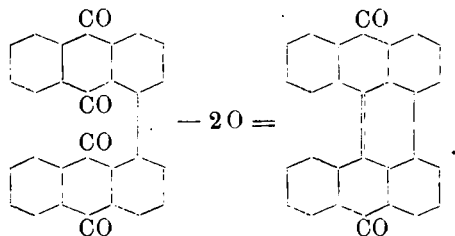
Genf, den 23. Mai 1910. Universitätslaboratorium.

269. Roland Scholl und Johannes Mansfeld:
meso-Benzdianthron (Helianthron), *meso*-Naphthodianthron,
 und ein neuer Weg zum Flavanthron.

[15. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe¹⁾].

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Die Beschäftigung mit 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl, dem Ausgangsprodukt für die Synthesen des Flavanthrens²⁾ und Pyranthrons³⁾, hat uns wiederholt nach Mitteln fahnden lassen, diese u. a. in der Kupferschmelze des 2-Methyl-1-jodanthrachinons entstehende Verbindung in einfacher Weise von Kupferjodür und unverändertem Kupfer zu trennen. Unter anderem versuchten wir auch, durch Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel zum Ziele zu gelangen, mußten aber hierbei die zunächst enttäuschende Beobachtung machen, daß das Dimethyldianthrachinonyl vollkommen verändert und in eine in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Verbindung verwandelt wird. Indem wir dieser Erscheinung am 1.1'-oder α -Dianthrachinonyl nachgingen, an dem wir dieselbe Beobachtung machen konnten, wie an der methylierten Verbindung, gelang es uns alsbald, das Umwandlungsprodukt in reiner Form zu isolieren und durch Ermittlung seiner Zusammensetzung seine Entstehungsweise aufzuklären. Dabei stellten wir fest, daß Kupferpulver bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht in der Weise reduzierend auf α -Dianthrachinonyl einwirkt, daß dieses unter Verlust zweier Sauerstoffatome in ein Zweikernchinon übergeht, entsprechend dem Reaktionsschema:



¹⁾ 14. Mitteilung, diese Berichte **43**, 512 [1910].

²⁾ Diese Berichte **40**, 1691 [1907]. ³⁾ Diese Berichte **43**, 346 [1910].